

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP3181565
Publication date: 1991-08-07
Inventor: CHINAMI MAKOTO; IWAHARA TAKANAO; KUSAKABE
MASATO; TAKAHARA TOMOKO; YONEZAWA
KAZUYA
Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08L101/02; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/02
- european:
Application number: JP19890322186 19891211
Priority number(s): JP19890322186 19891211

Report a data error here

Abstract of JP3181565

PURPOSE: To obtain a curable composition having excellent mechanical properties, quick curing properties and curing properties in deep part by mixing an organic polymer containing hydrosilyl group in a molecule and an organic polymer containing alkenyl group in a molecule. **CONSTITUTION:** (A) An organic polymer having main chain skeleton composed of polyether-based polymer or aliphatic polyester, etc., containing at least two hydrosilyl groups [e.g. expressed by formula I (R is H or 1-10C hydrocarbon, etc. ; $m+n \geq 1$ and $m+n+p+q=1-50$) or expressed by formula II)] and having 500-50000 molecular weight is mixed with (B) an organic polymer (e.g. ester-based compound or ether-based compound) containing at least an alkenyl group in a molecule and having ≤ 10000 molecular weight and (C) hydrosilylation catalyst so as a molar ratio of hydrosilyl group in the component A to alkenyl group in the component B to be 0.2-5 to afford the aimed composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-181565

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月7日

C 08 L 101/02

LSY

8016-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全15頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 平1-322186

⑰ 出 願 平1(1989)12月11日

⑱ 発 明 者	千 波	誠	兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6番地5-12
⑱ 発 明 者	岩 原	孝 尚	兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1-324-403
⑱ 発 明 者	日 下 部	正 人	兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
⑱ 発 明 者	高 原	智 子	兵庫県神戸市西区秋葉台1-6-11
⑱ 発 明 者	米 沢	和 弥	兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
⑲ 出 願 人	鐘淵化学工業株式会社		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人	弁理士 伊丹 健次		

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記の成分(A)、(B)及び(C)を必須成分としてなる硬化性組成物;

(A) 分子中に少なくとも2個のヒドロシシル基を含有する、分子量が500~50000の有機重合体、

(B) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する分子量が10000以下である有機化合物、

(C) ヒドロシシル化触媒。

2. (A)成分中のヒドロシシル基と(B)成分中のアルケニル基との比率がモル比で0.2~5.0である請求項1記載の組成物。

3. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格が主にポリエーテル系重合体からなる請求項1又は2記載の組成物。

4. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格が主に

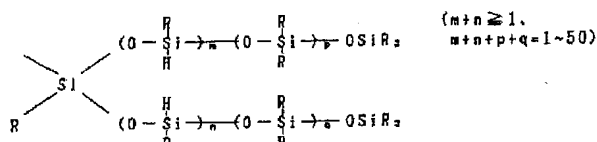
脂肪族ポリエステルからなる請求項1又は2記載の組成物。

5. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群より選ばれる炭化水素系重合体である請求項1又は2記載の組成物。

6. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格がエチルアクリレート、ブチルアクリレート、アリルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びアリルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種、又は前記アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種とこれらと共重合し得るスチレン、酢酸ビニル及びアクリロニトリルから選ばれる少なくとも1種からなる単量体成分をラジカル重合して得られるアクリル酸エステル系重合体である請求項1又は2記載の組成物。

7. (A)成分のヒドロシシル基が次の群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記

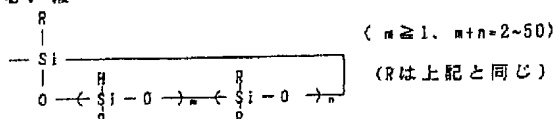
配の組成物；



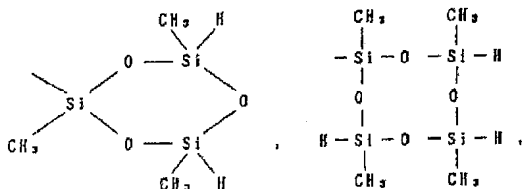
(R は、H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ 、及び炭素数が 1 ~ 10

の炭化水素基より選ばれる基であり、それぞれのRは同じでも異なってもよい。）

あるいは



8. (A) 成分のヒドロシル基が次の群より選ばれ
る少なくとも1種である請求項1又は2記載の組成物。



反応後もヒドロシリル基が残存するようにして製造した、分子量が500～50000であるヒドロシリル基含有有機重合体である請求項1又は2記載の組成物。

10. (A)成分が、一部のポリヒドロシラン化合物の2個以上のヒドロシリル基が有機重合体のアルケニル基と反応し分子量が増大したヒドロシリル基含有有機重合体である請求項1、2又は8記載の組成物。

11. (B) 成分の有機化合物がエステル系化合物である請求項1又は2記載の組成物。

12. (B) 成分の有機化合物が炭化水素系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

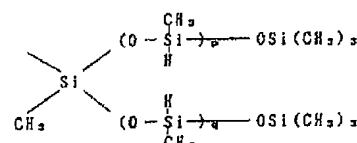
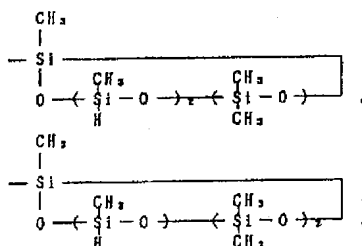
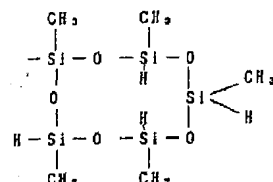
13. (B) 成分の有機化合物がエーテル系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

14. (B) 成分の有機化合物がカーボネート系化合物である請求項1又は2記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は硬化性組成物に関し、更に詳しくは、



(p, q は $2 \leq p+q \leq 4$ を満たす 0 又は正の整数)

9. (A)成分が、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体と、ポリヒドロシラン化合物とをヒドロシリル化触媒存在下に

(A) 分子中に少なくとも 2 個のヒドロシル基を含有する分子量が 500 ~ 50000 の有機重合体、

(B) 分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を含有する分子量が 10000 以下である有機化合物、及び

(C) ヒドロシリル化触媒
を必須成分とする硬化性組成物に関する。

〔従来技術と問題点〕

従来、硬化してゴム状物質を生成する硬化性液状組成物としては、各種のものが開発されている。中でも、深部硬化性に優れた硬化系として、末端もしくは分子鎖中に、1分子中に平均2個又はそれ以上のビニル基をもつポリオルガノシロキサンを、珪素原子に結合する水素原子を1分子中に2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンで架橋するものが開発され、その優れた耐候性、耐水性、耐熱性を利用して、シーリング剤、ポッティング剤として使用されている。しかし、この系はコストが高い、接着性が悪い、カビが発

生しやすい等の点からその用途に制限を受けている。更に、上記のポリオルガノシロキサンは、一般に有機系重合体に対する相溶性が悪く、ポリオルガノビニルシロキサンとヒドロシリル基を含有する有機重合体とを硬化させようとしても、相分離によりヒドロシリル基を含有する有機重合体の加水分解及び脱水素縮合反応が助長され、ボイドの為に十分な機械特性が得られないという問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明はかかる実情に鑑み鋭意研究の結果、これらの問題を解決して、速硬化性であり、且つ深部硬化性に優れるとともに十分な機械的特性を有する硬化性組成物を提供するものである。即ち、従来、ヒドロシリル化による硬化反応に用いられていたポリオルガノビニルシロキサンの代わりに、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機化合物を用いれば、一般にポリオルガノビニルシロキサンよりも、ヒドロシリル基を含有する有機重合体に対する相溶性が良好である。そこ

リコン化合物(E)成分とをヒドロシリル化触媒存在下に、ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させることにより製造することができる。

(D)成分である分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体としては各種主鎖骨格をもつものを使用することができる。まず、ポリエーテル系重合体としては、例えばポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用される。その他の主鎖骨格をもつ重合体としては、アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合又はラクトン類の開環重合でえられるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいは

ヒドロシリル化触媒を用いて上記両成分を硬化させれば均一で、且つ速硬化、深部硬化性に優れ、硬化物が十分な引張特性等の機械特性を有する硬化性組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記の成分(A)、(B)及び(C)を必須成分としてなる硬化性組成物；

(A)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する、分子量が500~50000の有機重合体、

(B)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する分子量が10000以下である有機化合物、

(C)ヒドロシリル化触媒

を内容とするものである。

本発明に用いられる(A)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機重合体は、その製造法に特に制限はないが、一般に分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体(D)成分と、多価ヒドロジェンシ

ブタジエンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加してえられるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合してえられるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でビニルモノマーを重合してえられるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、 ϵ -アミノカプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されたポリカ

ルボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、(B)成分のアルケニル基含有有機化合物に対する相溶性が良好であるという点からポリエーテル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、アクリル酸エステル系共重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体が好ましい。

アルケニル基を該重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後にアルケニル基を導入する方法と重合中にアルケニル基を導入する方法に大別することができる。

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で本発明の有機重合体を製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカプタン等のラジカル反応性の低いアルケニル基を有するラジカル連鎖移動剤を用いることにより、

アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

また、(D)成分である有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のもので使用できるが、500~20000のもので好ましい。有機重合体(D)のアルケニル基は分子末端にあって分子中であってもよい。ゴム状硬化物を作成する場合には、アルケニル基は分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

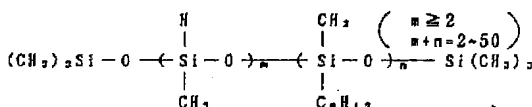
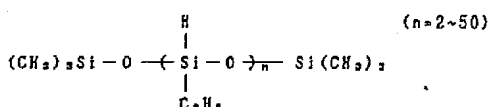
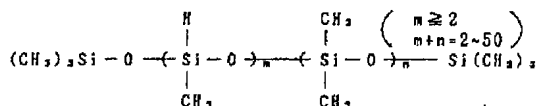
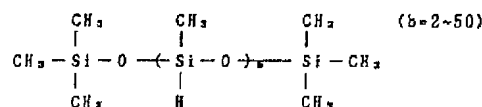
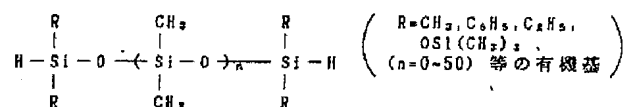
また(E)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ 、 CH_3SiH_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SiH}_2$ で表されるモノシラン化合物； $\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、



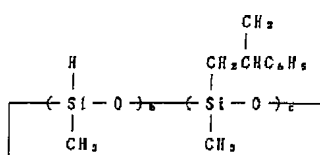
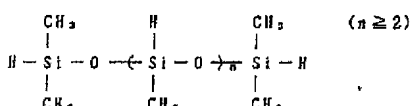
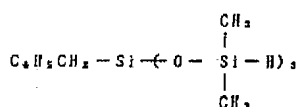
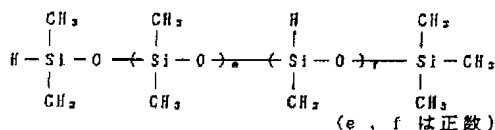
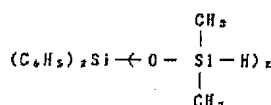
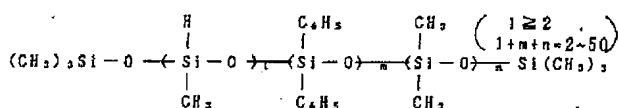
重合体の主鎖又は末端にアルケニル基を導入することができる。

重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシ基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等の C_3-C_{20} の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOCI}$)、アリルブロモホルメート($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCObR}$)等の C_3-C_{20} の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、

$\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Si}, \text{H}(\text{CH}_2)_4\text{SiOC}(\text{CH}_2)_n\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 等のポリシリコン化合物；

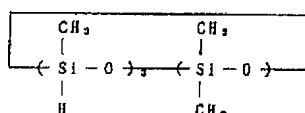
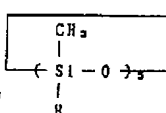
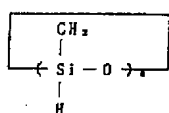
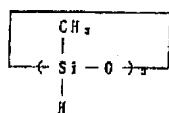
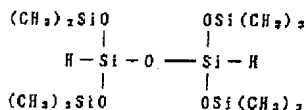
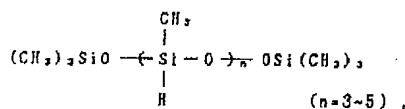


特開平3-181565 (5)



(b+c=3~6, b ≥ 2)

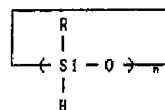
相溶性を損なうことが少ないという点から、(E)成分の多価ヒドロジェンシリコン化合物の分子量は500以下が好ましい。更に、後述する(D)成分と(E)成分とのヒドロシリル化反応の際の反応性が高いという点で、



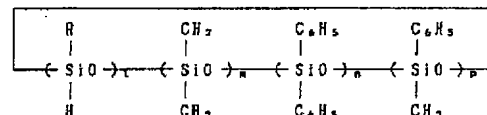
$RSi[OSi(CH_3)_2H]_n$ (R=CH₃, C₆H₅, C₂H₅等の有機基)

$Si[OSi(CH_3)_2H]_4$

$R_2SiOSiOSiOSiR_2$ (R=CH₃, C₆H₅, C₂H₅等の有機基)

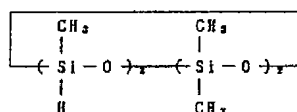


(n=3~20)
R=CH₃, C₆H₅, C₂H₅等の有機基

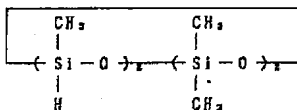
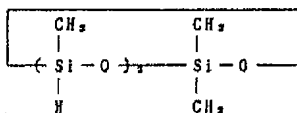
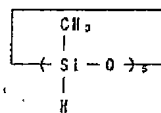
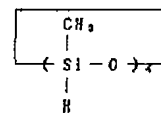
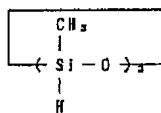


(1 ≥ 2, p+m+n ≥ 1)
p+1+m+n=3~20

等で示される、鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ヒドロジェンポリシリキサン等が挙げられる。(E)成分の多価ヒドロジェンシリコン化合物の1分子中のヒドロシリル基の個数は2~15個が好ましく、特に3~12個が好ましい。また、(D)成分及び(E)成分から製造される(A)成分のヒドロシリル基含有の有機重合体の



が好ましい。更に、ヒドロシリル化反応後に未反応成分を減圧除去しやすいという点で、



が特に好ましい。

本発明の(A)成分であるヒドロシリル基含有有機重合体は、(D)成分であるアルケニル基含有ポリエーテル系重合体と(E)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物とをヒドロシリル化反応することによって製造されるのであるが、この際、使用される触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Cl}_2$)；白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_m$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_n]$)；白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)；白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh}_2)_3]$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu}_2)_3]$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載

は適宜不活性有機溶剤を使用することは差し支えなく、これにはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、エチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が例示される。

本発明の(A)成分の製造に使用される(D)、(E)両成分及びヒドロシリル化触媒の添加方法については、3成分を一括して仕込む方法、(E)成分に(D)成分及びヒドロシリル化触媒とを添加していく方法、(D)成分を(E)成分及び触媒へ添加する方法、(D)成分及びヒドロシリル化触媒に(E)成分を添加していく方法、各成分を同時に添加していく方法等が考えられるが、特に制限はない。ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させるためには、(E)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物が(D)成分に対し常に過剰に存在することが望ましいと考えられるので、(D)成分であるアルケニル基を

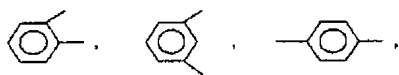
された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。更にモディック(Modic)の米国特許第3516948号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhIAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもかまわない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(D)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。

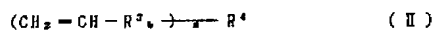
ヒドロシリル化反応においては溶剤の使用は特に必要とされないが、始発原料などが高粘度のものであって攪拌等の操作に困難をとまなう場合に

含有する有機重合体とヒドロシリル化触媒を混合したものを、(E)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物に添加していく方法が好ましい。反応温度は $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ がよい。反応温度が 0°C より低いと触媒活性が充分でなくそのため反応速度が遅くなる。また、 150°C より高くなると触媒が失活することが多い。

上記の方法で得られる(A)成分のヒドロシリル基含有有機重合体は、通常反応後もヒドロシリル化触媒を含むので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりすると、 Si-H 基の Si-OH 基への転化が起こり粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、ヒドロシリル化反応後は重合体より触媒を除去してやるのが望ましい。除去方法としては重合後の反応溶液をシリカ、シリカゲル、アルミナ、イオン交換樹脂等と攪拌処理、カラム処理する方法、又は中性ないし弱酸性の水溶液で水洗してやる方法等が例示される。

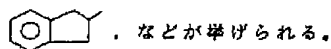
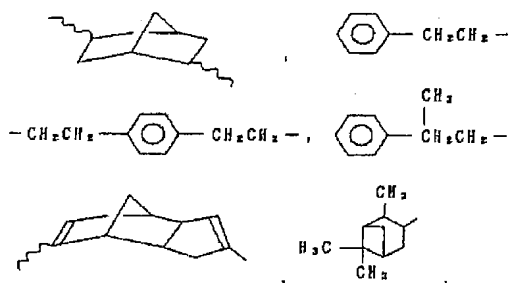
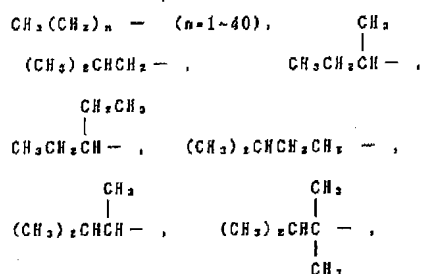


次に、炭化水素系化合物としては、式(Ⅱ)

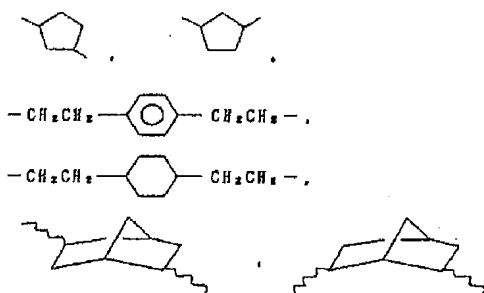


(R^2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基、 R^4 は炭素数2~50の1~4価の炭化水素基、 a は1~4から選ばれる整数、 b は0又は1。)で示されるアルケニル基を含有する化合物である。式(II)中 R^2 は式(I)中の R^1 と同一である。

式(II)中、R'は炭素数2~50の1~4価の炭化水素基を表すが、具体的には

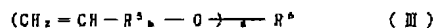
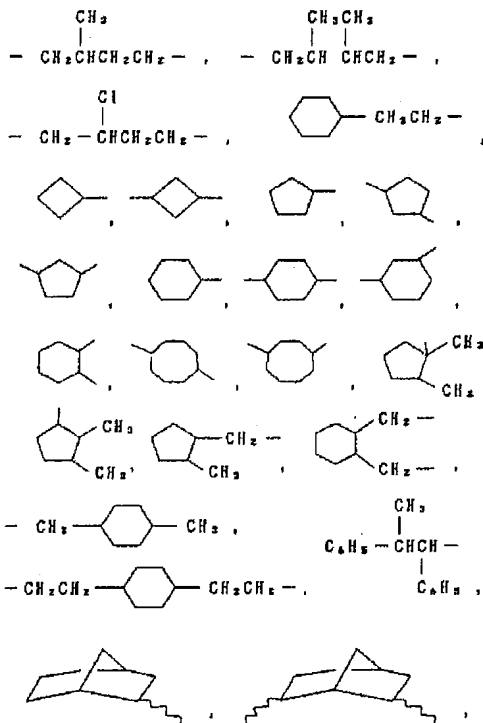


これらのうちで、 $-(CH_2)_n-$ ($n=2\sim 50$),



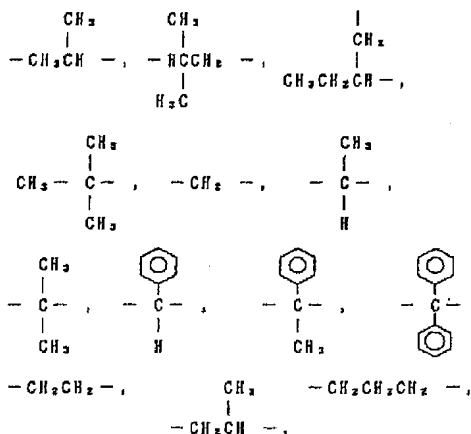
が好ましい。

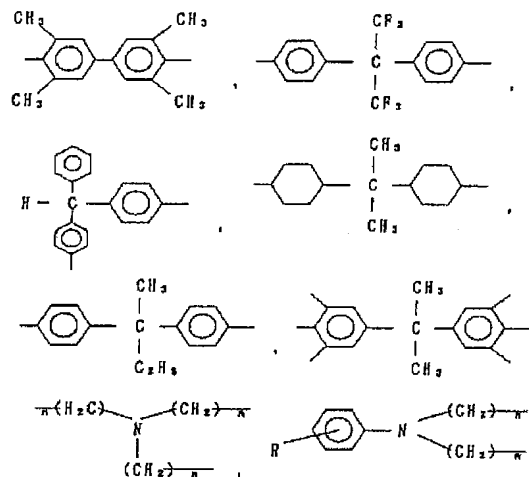
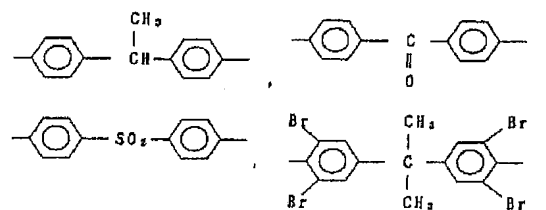
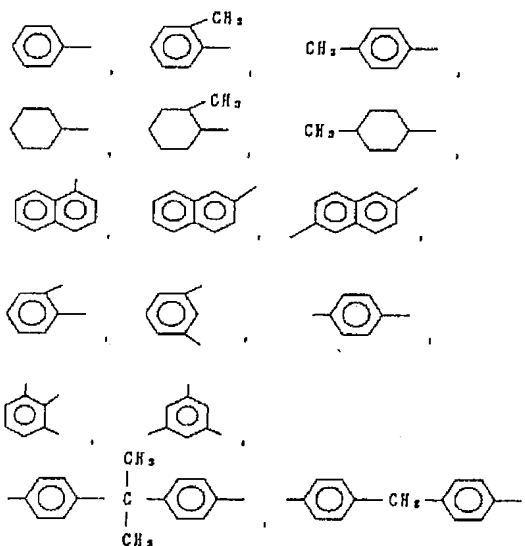
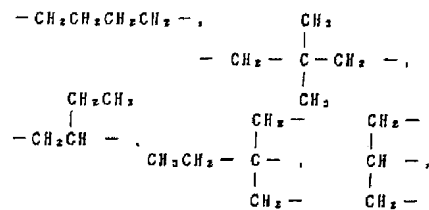
またエーテル系化合物としては、式(Ⅲ)



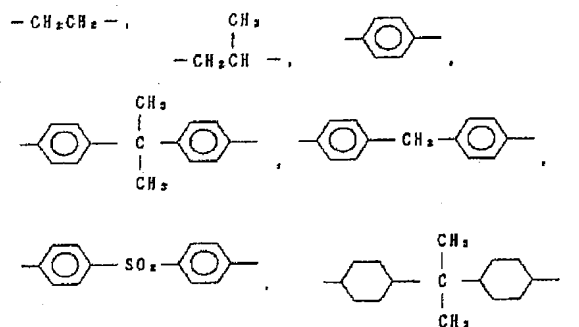
(R^1 は炭素数1~20の炭化水素基、 R^2 は炭素数1~30の1~4価の有機基、 a は1~4から選ばれる整数、 b は0又は1。)で示されるアルケニル基を含有する化合物である。式(Ⅲ)中 R^2 は式(Ⅰ)中の R^1 と同一である。

式(Ⅲ)中、R⁴は炭素数1～30の芳香族系又は脂肪族系の1～4個の有機基である。具体的に示すならば、CH₃—、CH₃CH₂—、CH₃CH₂CH₂—、

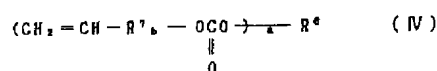




などが挙げられる。これらのうちで、下記のものが好ましい。



更に、カーボネート系化合物としては、式 (IV)



(R^1 は炭素数1~20の炭化水素基、 R^2 は炭素数1~30の1~4価の炭化水素基、 a は1~4から選ばれる整数、 b は0又は1。)で示されるアルケニル基を含有する化合物である。式 (IV) 中 R^1 は式 (I) 中の R^1 と同一、 R^2 は式 (III) 中の R^2 と同一である。

尚、(B)成分である有機化合物を製造するにあたり、化合物中にアルケニル基を導入する方法は、(A)成分を製造する際に用いたアルケニル基の導入方法と同じでよい。

上記のようにして製造された(A)成分及び(B)成分のヒドロシリル基とアルケニル基との比率はモル比で0.2~5.0が好ましく、更に0.4~2.5が特に好ましい。モル比が0.2より小さくなると、硬化が不充分でベトツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、またモル比が5.0より大きくなると硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が多量に残存するので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない傾向にある。

本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては、前述した(D)成分及び(E)成分から(A)成分であるヒドロシリル基を含有する有機重合体を製造するときに用いたヒドロシリル化触媒を好適に使用することができる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても

かまわない。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。

触媒量としては特に制限はないが、(B)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-3}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-3}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-2} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐蝕性であるので、 10^{-1} mol以上用いないほうが望ましい。

本発明の(A)、(B)及び(C)成分を混合し、硬化させれば発泡等の現象を伴うことなく深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ で10秒～4時間硬化するのがよい。特に $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ での高温では10秒～1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる(A)及び(B)成分の重合体の主鎖骨格や分子量等に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで

作製することができる。

硬化物を作製する際には、(A)(B)及び(C)の必須3成分の他に、その使用目的に応じて溶剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

(実施例)

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

合成例1

特開昭53-134095に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

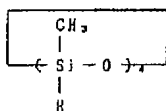
平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを 60°C で撹拌し、ブロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子

量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、 110°C で末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92%がオレフィン基であった。E型粘度計による粘度は130ポイズ(40°C)であった。

合成例2

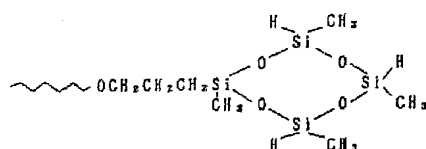
撹拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた124つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学精製、LS 8600) 41.7g (0.173mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例1で合成した分子末端の92%がアリル基であるポリプロピレンオキシド300g (アリル基のモル数0.0

6.9mol)、トルエン230ml、及び塩化白金酸触媒溶媒($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1gをエタノール1ml、1,2-ジメトキシエタン9mlに溶解させた溶液) 83μlからなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを 70°C に加熱し、該トルエン溶液を1分間に約2mlの割合で5時間かけて滴下した。その後反応温度を 80°C に上げ約6時間撹拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、 1645cm^{-1} の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。更に、反応系中のトルエン及び未反応の過剰の環状ポリシロキサンを除去するために減圧脱気を 80°C で3時間行い、ヒドロシリル基を有するポリプロピレンオキシド約315gが、淡黄色、粘稠な液体として得られた。E型粘度計による粘度は310ポイズ(40°C)であった。該ポリプロピレンオキシド中のヒドロシリル基はIRスペクトルで 2150cm^{-1} の強い吸収として確認された。 300MHz のNMRスペクトルを分析し、 Si-CH_3 と Si-CH_2 とを合

わせたピークの強度とSi-Hのピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.31個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリプロピレンオキシドである。



合成例 3

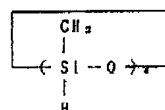
300 g (0.1 モル) の末端水酸基ポリカプロラクトン (数平均分子量 3000、水酸基当量 1500)、2.40 g のピリジン、300 ml のTHFを攪拌棒、温度計、滴下ロート、窒素吹き込み管、冷却管を付設した丸底フラスコに仕込み、室温下、滴下ロートより32 g のクロルギ酸アリルを徐々に滴下した。その後50℃に加熱し3時間攪拌した。生成した塩を濾過で除いた後150 ml

トルエン100 ml、及び塩化白金酸触媒溶液 (H₂PtCl₆・6H₂O 1 g をエタノール1 ml、1,2-ジメトキシエタン9 ml に溶解させた溶液) 60 μl からなるトルエン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを70℃に加熱し、該トルエン溶液を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で約5時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、1645 cm⁻¹の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル (和光純薬精製、ワコーゲルC-200) 10 g を室温で加え、2時間攪拌してフラッシュ・カラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱揮を80℃で3時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該ポリカプロラクトン中のヒドロシリル基はIRスペクトルで2150 cm⁻¹の強い吸収として確認された。また300 MHz のNMRスペクトルでSi-H

のトルエンを添加し、200 ml の塩酸水溶液で洗浄、中和、濃縮することによりアリル末端ポリカプロラクトンを得た。得られたオリゴマーのVP O測定から数平均分子量は3200であった。300 MHz のNMRのオレフィン部分のスペクトルよりアリル基の導入が確認できた。またヨウ素価滴定によるオレフィンの定量から1分子中に平均2.0個のアリル型不飽和基が導入されていることを確認した。

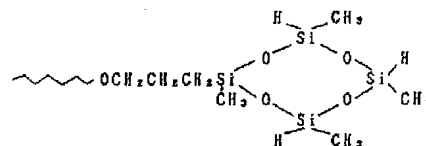
合成例 4

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた300 ml の4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学精製、LS 8600) 34.55 g (0.1435 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例3で合成した1分子中に平均2.0個のアリル基を有するポリカプロラクトン100 g (オレフィンのモ

ル数0.0575 mol)、トルエン100 ml、及びヒのピークとSi-CH₃、及びSi-CH₃-とを合わせたピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.05個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリカプロラクトンである。



合成例 5

両末端ヒドロシリル基を有する水素添加ポリイソブレン (出光石油化学精製、商品名エポール) 300 g にトルエン50 ml を加え共沸脱気により脱水した。t-BuOK 48 g をTHF 200 ml に溶解したものを注入した。50℃で1時間反応させた後、アリルクロライド47 ml を約30分間かけて滴下した。滴下終了後50℃で1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるた

めに反応溶液にケイ酸アルミ 30 g を加え、30 分間室温で攪拌した。濾過精製により約 250 g のアリル末端水添ポリイソブレンを粘稠な液体として得た。300 MHz ^1H NMR 分析により末端の 92% にアリル基が導入されていることが確認された。ヨウ素価より求めたオレフィンのモル数は 0.1072 mol / 100 g であった。また E 型粘度計による粘度は 302 ポイズ (32°C) であった。

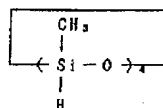
* エポールの代表的な物性値 (技術資料より)

水酸基含有量 (meq/g)	0.90
粘度 (poise/30°C)	700
平均分子量 (VPO 測定)	2500

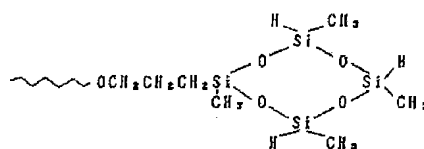
合成例 6

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3 方コック、冷却管を備え付けた 300 ml の 4 つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン

を室温で加え、2 時間攪拌してフラッシュ・カラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱揮を 80°C で 3 時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。E 型粘度計による粘度は 514 ポイズ (23°C) であった。該水添ポリイソブレン中のヒドロシリル基は IR スペクトルで 2150 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR スペクトルで $\text{Si}-\text{H}$ のピークと $\text{Si}-\text{CH}_3$ 及び $\text{Si}-\text{CH}_2-$ とを合わせたピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン 1 分子当たり平均 1.2 個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有する水添ポリイソブレンである。



(信越化学工業、LS 8600) 31.5 g (0.131 mol) をフラスコ内に仕込んだ。合成例 5 で合成した、分子末端の 92% がアリル基である水添ポリイソブレン 50 g (オレフィンのモル数 0.0536 mol)、トルエン 50 ml、及び塩化白金酸触媒溶媒 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 g をエタノール 1 ml、1, 2-ジメトキシエタン 9 ml に溶解させた溶液) 60 μl からなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを 70°C に加熱し、該トルエン溶液を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80°C で約 5 時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基を IR スペクトル分析法により定量したところ、 1645 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル (和光純薬工業、ワコーゲル C-200) 5 g



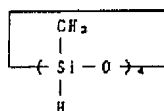
合成例 7

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3 方コック、冷却管を備え付けた 1 l の 4 つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下でトルエン 20 ml を仕込んだ。n-ブチルアクリレート 25.6 g、アリルメタクリレート 25.2 g、n-ドデシルメルカプタン 0.81 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 g、トルエン 100 ml よりなるモノマーのトルエン溶液を、トルエン還流下に、滴下ロートより約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させた。該トルエン溶液をケイ酸アルミと処理した後、濾過助剤 (珪藻土) を用いて吸引濾過することにより、ほぼ透明な溶液を得た。この溶液をエバポレートし、更に 80°C で 3 時間減圧乾燥することにより、淡黄色の粘稠な液状オリゴマー約 26 g を得た。ヨウ素価測定による重合体中の

アリル基のモル数は0.154 mol / 100 g、VPOによる分子量は3900であった。分子量及びヨウ素価測定によるアリル基のモル数より、重合体1分子中に平均して約6.0個のアリル基が導入されたことがわかった。

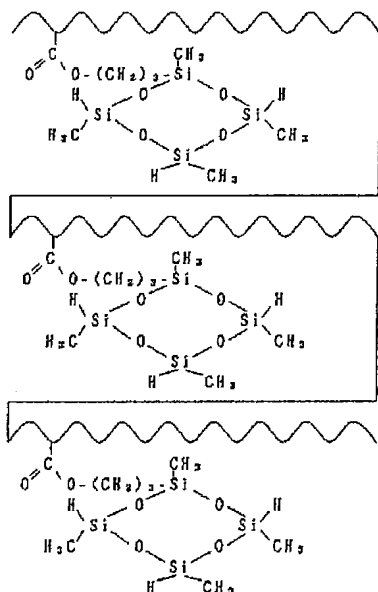
合成例8

攪拌棒、滴下ロート、温度計、3方コック、冷却管を備え付けた200 mlの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



(信越化学工業、LS 8600) 9.26 g (38.5 mmol) 及びトルエン20 mlをフラスコ内に仕込んだ。合成例7で合成したアリル基含有アクリル酸エステル重合体10 g、塩化白金酸触媒溶媒 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 1 gをエタノール1 ml、1,2-ジメトキシエタン9 mlに溶解させた溶液) 16 μ lをトルエン30 mlに溶解したトルエン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを70℃に加熱し、該

エンポリシロキサンにより一部分子量が増大した次のような構造をもつヒドロシリル基含有のアクリル酸エステル系重合体である。

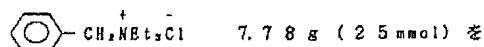


(~~~~ はポリマーのバックボーンを表す。)

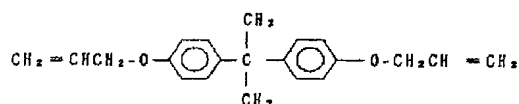
合成例9

トルエン溶液を1分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80℃で更に2時間反応させた。この時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、1645 cm^{-1} の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に、反応系中に残存している触媒を除去するためにシリカゲル(和光純薬精製ワコーゲルC-200)2 gを加え室温で約30分攪拌した後、フラッシュカラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱気を80℃で3時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該アクリル酸エステル系重合体中のヒドロシリル基はIRスペクトルで2150 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また300 MHzのNMRスペクトルでSi-HのピークとSi-CH₃、及びSi-CH₂とを合わせたピークとの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均約1.1個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ヒドロジ

ビスフェノールA 114 g (0.5 mol)、5 N水酸化ナトリウム水溶液250 ml (1.25 mol) 及びイオン交換水575 mlをよく混合した。次に相間移動触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロライド



を加えた。該水溶液にアリルブromaid 242 g (2.0 mol) をトルエン300 mlに溶解した溶液を、滴下ロートより徐々に滴下した。80℃で2時間攪拌しながら反応させた。この時点で水層のpHを測定すると酸性になっていたので加熱攪拌を止めた。重曹水で有機層を洗浄した後、更にイオン交換水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した。エバポレーションにより揮発分を除去後、80℃で2時間減圧乾燥することにより淡黄色の粘稠な液体146 g (収率95%)を得た。この粘稠な液体は元素分析、300 MHz ¹H NMR、IRスペクトルなどの同定により、ビスフェノールAのジアリルエーテル



であることが確認された。

実施例 1

合成例 9 で製造したアリル基含有エーテル系化合物と合成例 2、4、6 及び 8 で製造した各種の主鎖骨格をもつ Si-H 基含有の有機重合体との相溶性を調べるために第 1 表に示すような組合せで、該硬化剤所定量と該有機重合体 1.0 g をよく混合し、遠心脱泡後、混合状態を観察した。わずかに白濁するものもあるが、概ね透明で均一であった。該アリル基含有エーテル系化合物は各種の有機重合体に対して良好な相溶性を有していることがわかった。

次に硬化性を調べるために上記の各混合物に合成例 2 で用いた塩化白金酸触媒溶液を 10 倍に希釈した溶液を所定量加えよく混合した。該混合物の一部をゲル化試験器（日新科学製）の上に採り、所定温度でスナップアップタイム（ゴム弾性になるまでの時間）を測定した。結果を第 1 表に示したが、該組成物は高温

で混合した。該混合物を遠心分離により脱泡してポリエチレン製の型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後 100℃ で 1 時間硬化させることにより、厚さ約 3 mm の均一なゴム状硬化物が得られた。該硬化物のシートから JIS K 6301 に準拠した 3 号ダンベルを打抜き、引張速度 200 mm/min で引張試験を行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表から、本発明の硬化性組成物を用いれば、短時間で硬化して均一なゴム状硬化物を製造できることがわかった。

速硬化性であることがわかった。

第 1 表：Si-H 基含有エーテル系化合物と Si-H 基含有の有機重合体との相溶性及び硬化性

	Si-H 基含有の有機重合体			
	合成例 2 の重合体	合成例 4 の重合体	合成例 6 の重合体	合成例 8 の重合体
合成例 9 の の使用量 (g)	0.07	0.25	0.37	0.52
H ₂ PtCl ₆ 触媒 溶液の使用 量 (μl)	2.4	8.6	12.7	17.8
相溶性	透明均一	若干白濁 均一	若干白濁 均一	若干白濁 均一
スナップアップタイム (80℃)	1' 35"	0' 41"	2' 35"	8' 32"

(注 1) ヒドロシリル基とアリル基のモル比が 1/1 になるように合成例 9 のアリル基含有有機化合物と合成例 2、4、6 及び 8 の重合体を秤り取った。

(注 2) 触媒溶液は Pt が各重合体のアリル基に対して 1 × 10⁻³ mol になるよう加えた。

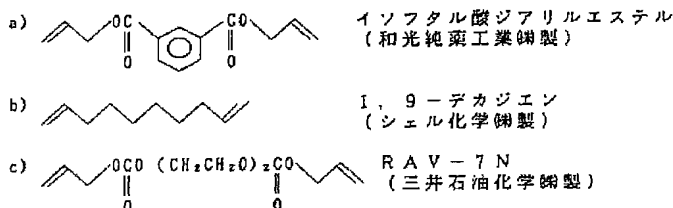
実施例 2

合成例 2 で製造した Si-H 基含有エーテル系重合体の所定量、合成例 9 で製造したエーテル系化合物、エステル系化合物、炭化水素系化合物、ポリカーボネート系化合物及び合成例 2 で用いた塩化白金酸触媒溶液を第 2 表に示す割合でよく攪

第2表：組成

実験No.	1	2	3	4
アリル基含有の有機化合物(g)	合成例9の化合物 1.08	エステル系化合物 a) 0.86	炭化水素系化合物 b) 0.49	カーボネート系化合物 c) 0.96
合成例2のSi-H基含有の有機重合体(g)	10.0	10.0	10.0	10.0
H ₂ PtCl ₆ 触媒溶液の使用量(μl)	36.3	36.3	36.3	36.3

・第2表中、a)、b)、c)の化合物として下記のものを用いた；



第3表：硬化物の引張物性

実験No.	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	M ₅₀ (kg/cm ²)	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	T _B (kg/cm ²)	E _B (%)
1	2.5	6.3	9.4	—	11.0	118
2	1.2	2.9	4.1	6.5	12.5	483
3	2.1	5.2	7.4	9.9	10.5	192
4	4.2	7.1	9.8	12.3	21.3	290

実施例3

合成例2で製造したSi-H基含有ポリプロピレンオキシド12.0g、合成例9で得られたアリル基含有のエーテル系化合物1.3g（アリル基とSi-H基のモル比が1）及び合成例2で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液44μlをよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡後、縦6cm、横0.8cm、深さ1.8cmの型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100℃で30分硬化させることにより、厚さ1.3mmのゴム状硬化物を得た。JIS K 6301 5-2 項スプリング式硬さ試験（A形）に定める硬度測定方法により硬度を測定したところ、硬化物の表面は25、裏面も26で、深部硬化性の良好なサンプルが得られた。

〔発明の効果〕

本発明の組成物を用いれば、機械的特性が良好で、速硬化性であり、且つ深部硬化性にも優れた均一な硬化物を得ることができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)3月31日

【公開番号】特開平3-181565

【公開日】平成3年(1991)8月7日

【年通号数】公開特許公報3-1816

【出願番号】特願平1-322186

【国際特許分類第6版】

C08L 101/02 LSY

【F I】

C08L 101/02 LSY 9167-4J

手続補正書(自発)

平成8年6月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第322186号

2. 発明の名称

硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係：特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

名称 (094) 鐵洲化学工業株式会社

代表者 代表取締役 吉田 武

4. 代理人

住所 大阪市北区西天満3丁目2番4号

大三ビル5階 (0530)

氏名 (7082) 弁理士 伊 丹 健 次

電話 (06) 365-9078

5. 補正により増加する請求項の数

0

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

7. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の欄の記載を別紙のとおり補正する。

「特許請求の範囲」

1. 下記の成分(A)、(B)及び(C)を必須成分としてなる硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する、分子量が5000～50000の有機重合体、

(B) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する分子量が10000以下である有機化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒。

2. (A)成分中のヒドロシリル基と(B)成分中のアルケニル基との比率がモル比で0.2～5.0である請求項1記載の組成物。

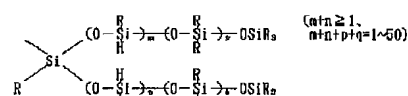
3. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格が主にポリエーテル系重合体からなる請求項1又は2記載の組成物。

4. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格が主に脂肪族ポリエステルからなる請求項1又は2記載の組成物。

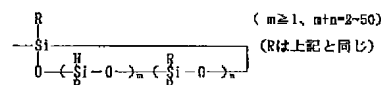
5. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群より選ばれる炭化水素系重合体である請求項1又は2記載の組成物。

6. (A)成分の有機重合体の主鎖骨格がエチルアクリレート、ブチルアクリレート、アリルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びアリルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種、又は前記アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種とこれらと共重合し得るスチレン、酢酸ビニル及びアクリロニトリルから選ばれる少なくとも1種からなる単量体成分をラジカル重合して得られるアクリル酸エステル系重合体である請求項1又は2記載の組成物。

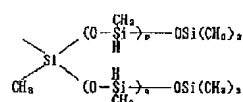
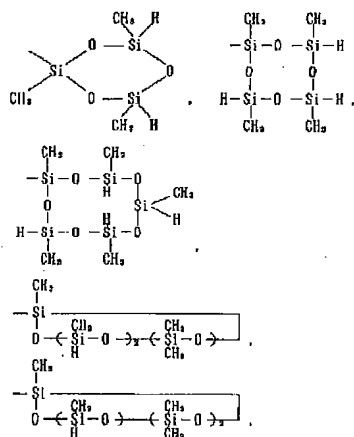
7. (A)成分のヒドロシリル基が次の群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の組成物；



(Rは、H、OSi(CH₃)₂及び炭素数が1～10の炭化水素基より選ばれる基であり、それぞれのRは同じでも異なってもよい。)あるいは



8. (A)成分のヒドロシル基が次の群より選ばれる少なくとも1種である
請求項1又は2記載の組成物。



(p, q は $2 \leq p+q \leq 4$ を満たす 0 又は正数)

9. (A) 成分が、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体と、ポリヒドロシラン化合物とをヒドロシリル化触媒存在下に反応後もヒドロシリル基が残存するようにして製造した、分子量が500~50000であるヒドロシリル基含有有機重合体である請求項1又は2記載の組成物。

10. (A)成分が、一部のポリヒドロシラン化合物の2個以上のヒドロシル基が有機重合体のアルケニル基と反応し分子量が増大したヒドロシル基含有有機重合体である請求項1、2又は8記載の組成物。

11. (B) 成分の有機化合物がエステル系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

12. (B) 成分の有機化合物が炭化水素系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

13. (B) 成分の有機化合物がエーテル系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。

14. (B) 成分の有機化合物がカーボネート系化合物である請求項 1 又は 2 記載の組成物。